

Application No. 10-1995-009021

Publication No. 1995-032597

Application Date. April 18, 1995

Publication Date. December 22, 1995

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE



Aqueous alkaline cleaning solutions for cleaning microelectronic substrates and maintaining substrate surface smoothness comprise a metal ion free base, a nonionic surfactant and a component to reduce or control the pH of the cleaning solution to a pH

5 within the range of from about pH 8 to about pH 10.

BEST AVAILABLE COPY

특0160372

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | |
|---|--|
| (51) Int. Cl. ⁹ C11D 7/06 | (45) 공고일자 1998년11월16일 (11) 등록번호 특0160372 (24) 등록일자 1998년08월18일 |
| (21) 출원번호 특1995-009021 | (65) 공개번호 특1995-032597 |
| (22) 출원일자 1995년04월18일 | (43) 공개일자 1995년12월22일 |
| (30) 우선권주장 8/230,132 1994년04월20일 미국(US) | |
| (73) 특허권자 미합중국 뉴저지 08865 필립스버그 레드 스쿨 레인 222 | |
| (72) 발명자 조셉 엠 일라디 | |
| | 미합중국 뉴저지 07871 스파르타 스카이라인 드라이브 111 |
| | 조오지 슈바르츠롭프 |
| | 미합중국 뉴저지 07882 프랭크린 타운십 비글 로드 |
| | 게리 지. 데일리 |
| | 미합중국 펜실베이니아 18042 미스턴 헌터 로드 804 |
| (74) 대리인 김한열 | |

심사관 : 김봉기

(54) 마이크로일렉트로닉스 기판을 세척하기 위한, pH가 조정된 비이온-계면활성제 함유 알칼리성 세제

요약

금속이온없는 염기, 비이온계 계면활성제 및 세척용액의 pH를 8 내지 10으로 조절하기 위한 성분으로 구성되는, 기판 표면의 평활도를 유지하고 마이크로일렉트로닉스 기판의 세척을 위한 수성 알칼리성 세척용액.

발명

[발명의 명칭]

마이크로일렉트로닉스 기판을 세척하기 위한, pH가 조정된 비이온-계면활성제 함유 알칼리성 세제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 웨이퍼 표면의 균일없이 집적 회로 기판, 특히 웨이퍼 및 바이어스 세척을 위해 마이크로일렉트로닉스 산업에 사용되는 세제에 관한 것이다.

실리콘 웨이퍼와 같은 집적 회로(IC)기판을 금속이 없는 알칼리 용액으로 세척하여 유기 및 금속 오염을 제거하는 것은 널리 이용되어 왔었다. 이러한 형태의 알칼리 용액으로 사용되어 온 일반적인 것으로 수산화 암모늄, 과산화수소, 및 물 (1:1.5 비율의 30% H₂O₂, 28% NH₄ OH 및 H₂O)의 조성으로 구성된 알칼리성 세척제(상품명 SC-1 또는 RCA-1)로 알려진 것이 있다(이하의 설명에서는 상기의 구성으로 이루어진 세척제를 간단히 SC-1으로 부르기로 한다). 상기 SC-1으로는 여러가지 세척 작업이 수행되는데 예를들어 제작 직후 실리콘 웨이퍼의 세척, 게이트의 산화를 성장 직전 실리콘 웨이퍼의 세척, IC 가공수증에서 산화물 에칭 잔류물의 제거, 및 선택적인 에칭과 저항성 마립자 제거에 사용된다.

그러나, SC-1 조성물중의 과산화수소의 존재는 이 용액에 고유의 불안정성을 부여한다. 그러한 용액은 일반적으로 70°C에서 1시간 이하의 과산화를 반감기를 나타낸다. SC-1 용액중에 금속, 특히 구리 및 철이 존재하는 경우 과산화수소는 불안정하게 되며 빠른 발열반응으로 분해되어 상당히 위험한 상태로 이르게 된다. 과산화수소는 금속오염에 대한 낮은 내성을 갖고 있다. 또한, 분해된 과산화수소는 과산화수소의 농도를 떨어뜨리게 되고 IC 제조에 허용되지 않는 실리콘 에칭이 생긴 웨이퍼를 만들게 될 가능성이 있다. 따라서, 분해된 과산화수소는 보충해야 할 필요가 있으며 이것은 용액의 조성을 변화시키고 그에 따른 세척성을 변화시키게 된다. 또한, 과산화수소 용액의 높은 pH는 안전성과 환경적인 문제에 있어 바람직하지 않다.

단순히 4차 암모늄의 수산화물 수용액으로 구성되는 과산화수소가 없는 IC 기판 세척용액이 일본국 특허 공보 제63-114132호 및 미합중국 제5,259,888호에 기재되어 있다.

이러한 용액으로 산화물 에칭 잔류물을 제거하는 것이 또한 유럽 특허 공보 제540,261호 및 일본국 특허 공보 제5-259066호에 기재되어 있다. 그러나, 미합중국 제4,113,551호 및 제4,339,340호에도 기재되어 있는데, 이러한 용액은(폴리) 실리콘 및 단일 결정의 실리콘 웨이퍼를 굽어 거친 표면을 만들게 되고 이것은 다음의 공정에 불안정성을 부여하게 된다. IC 웨이퍼 제조의 후반에서 최초로 연마된 실리콘 표면은 여러 가지 산화물과 금속층으로 덮여진다. 그러나 웨이퍼의 뒷면은 가공 액체에 노출된채로 남겨지게 되므로 최초의 연마된 실리콘 표면과 유사한 상태로 보호되어야 한다.

이러한 실리콘 에칭 및 그로인한 표면 손상은 일본국 특허 공보 제3-93229호 및 미합중국 특허 제4,239,661호 및 제 4,339,340호에 기재된 바와 같이 과산화수소를 알칼리성 세척 조성물에 포함시키는 것으로 방지할 수 있다. 실리콘 에칭을 억제하는 다른 제제로는 일본국 특허 공보 제64-14924호에 기재되

에 있는 히드라진과 미합중국 특허 제4,239,661호 및 제4,339,340호에 기재되어 있는 비이온-계면활성제, 폴리메틸렌 노닐페놀이 있다. 그러나 폴리메틸렌 노닐페놀은 환경문제를 일으키는 것으로 최근에 밝혀진 바 있다.

따라서, 과산화수소의 존재가 필요하지 않은, 즉, 과산화수소 또는 산화제의 부가가 임의적인 세제조성물이 바람직하다. 본 발명의 목적은 IC 제조 가공, 특히 고밀도 IC 제조에 수용가능하고, 웨이퍼에 표면결함을 남기지 않고 효과적인 웨이퍼 세척작용을 수행하는, 과산화수소 또는 다른 산화제의 존재를 필요로 하지 않는 알칼리성 세제용액을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 가공된 웨이퍼의 바이어스의 저항 및 에칭 잔류물, 즉 잔류재 및 유기 및 무기 오염물을 세척하는데 사용되는 효과적인 세척 용액을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 웨이퍼의 피크 높이와 골사이의 Z 방향 평균길이를 25Å 이하의 조도를 나타내는, 웨이퍼 세척을 위한 알칼리성 세척 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 알칼리성 세제 조성물은 수성 금속 이온이 없는 염기, 비이온계면활성제 및 세제용액의 pH를 8 내지 10으로 감소 또는 조절하기에 충분한 양의 성분을 포함한다.

바람직한 웨이퍼 표면의 조도를 가지면서 효과적인 웨이퍼 세척작용을 나타내는 알칼리성 세제 조성물을 제조하는 데에는 세 성분 모두가 필요하다. 하기 실시예의 데이터에서 염기, 또는 비이온계 계면활성제 및 염기 또는 pH 조절성분 및 염기만을 포함하는 세제 조성물은 효과적인 세척작용 및 25Å 이하의 Z-범위 조도를 나타낼 수 없었다. 본 발명이 다른 예에서, 알칼리성 세척 조성물은 또한 금속 킬레이트제 및/또는 산화제들을 포함할 수 있다.

본 발명의 알칼리성 세척 조성물은 25중량% 이하의 일반적으로 0.1 내지 10중량%의 알칼리성 성분, 5중량% 이하의, 일반적으로 0.1 내지 2중량%의 비이온계 계면활성제, 및 pH를 8 내지 10으로 조절하기에 충분한 양의 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2중량%의 조절성분 및 나머지의 물, 바람직하게는 고순도의 탈이온수로 구성된다.

본 발명의 세제 조성물에는 어떤 적당한 알칼리 성분도 사용될 수 있다.

바람직하게는 테트라알킬 (알킬 또는 알콕시 그룹에 1 내지 4 탄소원자를 갖는 히드록시-및 알콕시-함유 알킬 그룹 포함) 암모늄 히드록사이드와 같은 4차 암모늄의 수산화물을 사용하며 가장 바람직하게는 테트라메틸 암모늄 히드록사이드 및 트리메틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드(콜로핀)를 사용한다. 다른 사용가능한 4차암모늄의 수산화물로는, 트리메틸-3-히드록시프로필 암모늄 히드록사이드, 트리메틸-3-히드록시부틸 암모늄 히드록사이드, 트리메틸-4-히드록시부틸 암모늄 히드록사이드, 트리메틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 트리프로필-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 트리부틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 디메틸에틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 디메틸디(2-히드록시에틸) 암모늄 히드록사이드, 모노메틸트리(2-히드록시에틸) 암모늄 히드록사이드, 테트라에틸 암모늄 히드록사이드, 테트라프로필 암모늄 히드록사이드, 테트라부틸 암모늄 히드록사이드, 모노에틸 트리에틸 암모늄 히드록사이드, 모노메틸트리프로필 암모늄 히드록사이드, 모노메틸트리부틸 암모늄 히드록사이드, 모노에틸트리메틸 암모늄 히드록사이드, 모노에틸트리부틸 암모늄 히드록사이드, 디메틸디에틸 암모늄 히드록사이드, 디메틸디부틸 암모늄 히드록사이드 등과 이들의 혼합물이 있다.

다른 사용가능한 알칼리 성분으로는 예를 들어, 수산화 암모늄, 유기아민 특히 2-아미노에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 1-아미노-3-프로판올, 2-(2-아미노에톡시) 에탄올, 2-(2-아미노에틸-아미노) 에탄올, 2-(2-아미노에틸아미노) 에틸아민등과 같은 알칼리올아민, 및 구아니딘과 같은 다른 강한 유기 염기들이 있다. 나트륨 또는 칼륨을 포함하는 알칼리 용액도 사용 가능하다. 이들 알칼리성분의 혼합물, 특히 수산화 암모늄과 상기의 테트라알킬 암모늄 히드록사이드와의 혼합물도 사용가능하다.

본 발명의 알칼리성 세제 조성물은 또한 적당한 비이온계 계면활성제를 포함한다. 본 발명의 세제조성물에 유용한 비이온계 계면활성제로는, 예를 들어, 알킬계 계면활성제와 같은 저발포성 계면활성제, 불소화된 알킬 알콕시레이트(제품명 FC-171), 불소화된 알릴에스테르(제품명 FC-430, 및 FC-431과 같은) 및 불소화된 폴리옥시에틸렌 알칸올(제품명 FC-170c)등의 불소화된 계면활성제, 다가알코올의 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 모노알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 디올, 실옥산 형태의 계면활성제 및 부록시 프로판올과 같은 알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르가 있다. 본 발명의 알칼리성 세제 조성물과 바람직한 비이온계 계면활성제로는 알칸올계면활성제, 특히 3,5-디메틸헥산-1-올, 불소화된 알킬 폴리옥시에틸렌 에탄올, 특히 플루오라드 FC-170C 및 알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르, 특히 부록시 프로판올이 있다. 비이온계 계면활성제는 부분적으로 실리콘 에칭을 억제하고 세제조성물의 표면장력을 감소시켜 세척되는 표면의 습윤성을 증대시켜 조성물의 세척작용을 향상시킨다.

본 발명의 알칼리성 세제 조성물의 pH를 감소시키는 동시에 세척작용을 방해하지 않고 세척된 웨이퍼에 영향을 주지 않는 어떠한 화합물이나 그 혼합물도 pH 조절제로 사용할 수 있다. 그러한 화합물의 예로는 산 염기 및 완충제로 작용하는 그들의 염, 예를 들어 무기산과 그들의 염, 그 이상의 pKa를 갖는 약한 유기산과 그들의 염, 암모늄 염, 및 약산과 그들의 공액염기와 같은 완충계, 예를 들어 아세트산과 아세트산 암모늄이 있다. 바람직하게는 이세트산, 프탈산칼륨, 염화 암모늄 및 아세트산 암모늄의 혼합물, 특히 이들 두염의 1:1 혼합물 및 아세트산과 암모니아 및 다른 아민의 혼합물이 사용된다.

본 발명의 세척 용액은 그대로 또는 용액속에 금속을 유지시키는 성능을 증가시키기 위해 적당한 금속 킬레이트제를 부가하여 사용할 수 있다. 이러한 목적을 달성하기 위한 킬레이트제는 하기 유기산 및 그들의 염이다: 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (EDTA), 부틸렌디아민테트라아세트산, 시클로헥산-1,2-디아민테트라아세트산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 에틸렌디아민테트라프로피온산, (히드록시에틸) 에틸렌디아민 트리아세트산 (HEDTA), 메틸아미노디아세트산, 프로필렌디아민테트라아세트산, 니트로트리아세트산(NTA), 시트르산, 타르타르산, 글루콘산, 사카린산, 글리세르산, 옥살산, 프탈산, 말릭산, 만델산, 말론산, 젓산, 살리실산, 카테콜, 8-히드록시퀴놀린, N,N,N',N'-에틸렌디아민테트라(메틸렌) 포스포산등.

또한, 유기 오염물을 제거하는 것이 중요한 관심사인 경우 산화제를 조성물에 부가하는 것이 바람직할 수 있다. 과산화수소등이 이러한 목적으로 사용되며, 산화제 음이온, 질산 및 그 염, 그리고 암모늄의 과요

오드산염, 과브로산염, 과염소산염, 요오드산염, 브로산염, 염산염 및 질산염과 같은 다른 적당한 산화제를 사용할 수도 있다.

하기 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 것이며, 발명을 여기에 한정하는 것은 아니다. %는 특별한 기술이 없는한 중량%이다.

[실시예 1]

0.1, 1.0 및 10% 농도는 테트라메틸 암모늄 히드록사이드 (TMAH)의 수용액을 제조하였다. 웨이퍼 시료(1.0.0 결정면, 양면다 면마질)를 90°C에서 이 용액에 10분간 방치했다. 처리후 R_z 조도 (피크높이와 골사이 Z 방향 평균거리로 정의함)를 각 농도에 대해 측정했다. 이 강알칼리 용액은 실리콘 표면에 하기 결과와 같은 심한 손상을 가져왔다.

[표 1]

| TMAH 농도(%) | $R_z(A^\circ)$ | pH |
|------------|----------------|------|
| 0.1 | 13,500 | 12.4 |
| 1.0 | 14,500 | 13.1 |
| 10 | 20,000 | 14.2 |

용액의 pH를 지정된 pH 수준으로 감소시키기에 충분한 양의 염화암모늄과 아세트산 암모늄의 1 : 1 혼합물을 가해 조성물을 제조하였다.

[표 2]

| TMAH 농도 (%) | $R_z(A^\circ)$ | pH |
|-------------|----------------|-----|
| 0.1 | 200 | 8.0 |
| 0.1 | 500 | 7.1 |
| 1.0 | 200 | 9.2 |
| 1.0 | 500 | 8.0 |
| 10 | 600 | 9.4 |

이 방식에 의한 pH 감소로 조도에서 약간의 감소가 얻어졌다. 그러나 실리콘 표면은 역시 거칠어 IC 가공 공정에서 사용할 수 없었다.

0.01% 0.1% 또는 1.0%의 계면활성제 3,5-디메틸헥산-3-올 (서피놀-61)을 TMAH를 수용액에 가하고 pH 조절제는 가하지 않은채 조성물을 제조하였다. 계면활성제만 부가했을때 표면 조도의 향상이 거의 없음을 하기 데이터로부터 알수 있었다.

[표 3]

| TMAH 농도(%) | 계면활성제농도(%) | R _q (Å°) | pH |
|------------|------------|---------------------|------|
| 0.1 | 0.01 | 10,000 | 12.1 |
| 0.1 | 0.1 | 4,000 | 12.3 |
| 0.1 | 1.0 | 450 | 12.1 |
| 1.0 | 0.01 | 15,000 | 12.9 |
| 1.0 | 0.1 | 30,000 | 13.0 |
| 1.0 | 1.0 | 4,000 | 13.2 |
| 10 | 1.0 | 7,600 | 14.2 |

다음으로, TMAH 수용액, 0.01%, 0.1% 또는 1.0%의 계면활성제 3,5-디메틸헥산-3-올 (서피놀-61) 및 용액의 pH 수준으로 감소시키기에 충분한 양의 염화암모늄과 암모늄 아세테이트의 1 : 1 혼합물로 구성된 세제 조성물을 제조하였다. 관찰된 결과는 하기와 같다.

[표 4]

| TMAH 농도 (%) | 계면활성제농도(%) | R _z (Å°) | pH |
|-------------|------------|---------------------|-----|
| 0.1 | 0.01 | < 25 | 9.0 |
| 0.1 | 0.1 | 30 | 8.0 |
| 0.1 | 1.0 | < 25 | 8.0 |
| 1.0 | 0.01 | 40 | 9.3 |
| 1.0 | 0.1 | < 25 | 6.4 |
| 1.0 | 0.1 | < 25 | 9.2 |
| 1.0 | 1.0 | < 25 | 9.4 |
| 10 | 1.0 | < 25 | 8.1 |

* pH 조절제로 프탈산칼륨 사용.

알칼리 성분에 비이온계 계면활성제와 효과적인 pH 조절제를 결합시켜 사용한 이 계열의 세제로 처리한 실리콘 웨이퍼는 일반적인 집적회로제조에 적합한 충분히 낮은 조도를 가졌다.

[실시에 2]

실시에 1과 같은 과정을 사용하며, 낮은 온도, 70°C에서 평활한 실리콘 표면을 만드는 알칼리성 세제용액의 성능을 평가하였다. TMAH 수용액만을 사용했을 때의 결과는 하기와 같다.

[표 5]

| TMAH 농도 (%) | R ₂ (Å ²) | pH |
|-------------|----------------------------------|------|
| 0.1 | 5,800 | 12.0 |
| 1.0 | 9,500 | 13.1 |
| 10 | 6,000 | 14.2 |

용액의 pH를 지정된 pH 수준으로 감소시키기 위해 충분한 양의 염화암모늄과 아세트산암모늄의 1 : 1 혼합물을 분가하여 조성물을 제조하였다. 얻어진 결과는 하기와 같다.

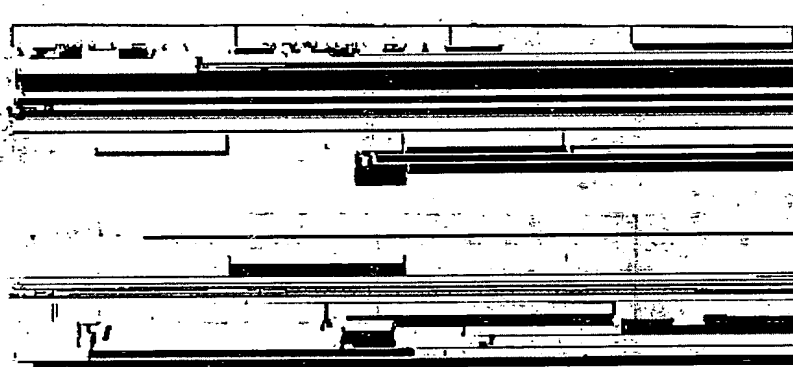
[표 6]

| TMAH 농도 (%) | R ₂ (Å ²) | pH |
|-------------|----------------------------------|-----|
| 1.0 | 300 | 9.2 |
| 1.0 | 100 | 8.0 |
| 10 | 300 | 9.4 |

이 방식으로 pH감소에 의해 조도에 약간의 감소가 있었다. 그러나, 실리콘 표면은 거칠어 일반적인 IC가 공에 사용할 수 없었다.

0.01% 0.1% 또는 1.0%의 계면활성제 3,5-디메틸헥산-3-올 (서피놀-61)을 가해 조성물을 다시 제조하였다. 계면활성제만 추가했을 때 표면조도의 향상은 하기 데이터에서 알 수 있듯이, 거의 없었다.

[표 7]



다음으로, TMAH 수용액, 0.01% 0.1% 또는 1.0%의 계면활성제 3,5-디메틸헥산-3-올 (서피놀-61)의 용액의 pH를 지정된 수준으로 감소시키기 위해 충분한 양의 염화암모늄과 아세트산 암모늄의 1 : 1 혼합물로 구성된 세제 조성물을 제조하였다. 관찰된 결과는 하기와 같다.

[표 8]

| TMAH 농도 (%) | 계면활성제농도(%) | R _z (Å ²) | pH |
|-------------|------------|----------------------------------|-------|
| 0.1 | 0.01 | < 25 | 9.0 |
| 0.1 | 0.1 | < 25 | 8.0 |
| 0.1 | 1.0 | < 25 | 8.0 |
| 1.0 | 0.1 | 30 | 9.3 |
| 1.0 | 0.1 | < 25 | 9.2 * |
| 1.0 | 1.0 | < 25 | 9.4 |
| 10 | 1.0 | < 25 | 8.1 |

* pH 조절제는 프탈산칼륨 사용.

알칼리성분에 비이온계 계면활성제와 효과적인 pH 조절제를 결합시킨 이 계열의 세제로 처리한 실리콘 웨이퍼는 일반적인 집적회로 제조에 적합한, 충분히 낮은 조도를 가졌다.

[실시예 3]

실시예 1과 같은 과정을 사용하여, 더 낮은 온도, 50°C 에서 평활한 실리콘 표면을 만드는 알칼리성 세제 용액의 성능을 평가하였다. TMAH 수용액만을 사용했을때 결과는 하기와 같다.

[표 9]

| TMAH 농도 (%) | R _z (Å ²) | pH |
|-------------|----------------------------------|------|
| 1.0 | 700 | 13.1 |
| 10 | 700 | 14.2 |

이들 강 알칼리성 용액은 50°C 에서도 실리콘 표면을 손상시켰다.

1.0% TMAH 농도를 갖는 세제 조성물에 용액의 pH 를 지정된 pH 수준으로 감소시키는 염화암모늄과 아세트산 암모늄의 1 : 1 혼합물을 부가하였다.

[표 10]

| TMAH 농도 (%) | R _z (Å ²) | pH |
|-------------|----------------------------------|-----|
| 1 | 500 | 9.2 |

이방식으로 pH 감소에 의해 조도에 약간의 감소가 있었다. 그러나, 실리콘 표면은 거칠어 일반적인 IC 가공에 사용할 수 없었다.

0.01% 0.1% 또는 1.0%의 계면활성제 3,5-디메틸헥산-3-올 (서피놀-61)을 가해 pH 조절제는 사용하지 않고 조성물을 다시 제조하였다. 계면활성제만 부가했을때 표면조도의 향상은, 하기 데이터에서 알수 있듯이, 거의 없었다.

[표 11]

| TMAH 농도 (%) | 계면활성제농도(x) | R ₂ (Å ²) | pH |
|-------------|------------|----------------------------------|------|
| 1.0 | 0.1 | 2,500 | 13 |
| 1.0 | 1.0 | 150 | 13.2 |
| 10 | 1.0 | 1,600 | 14.2 |

다음으로, TMAH 수용액, 0.01% 0.1% 또는 1.0%의 계면활성제 3,5-디메틸헥신-3-올(서피놀-61)및 용액의 pH를 지정된 수준으로 감소시키기에 충분한 양의 염화암모늄과 아세트산 암모늄의 1 : 1 혼합물로 구성된 세제조성물을 제조하였다.

[표 12]

| TMAH 농도 (%) | 계면활성제농도(x) | R ₂ (Å ²) | pH |
|-------------|------------|----------------------------------|-------|
| 1 | 0.1 | < 25 | 9.3 |
| 1 | 0.1 | < 25 | 9.2 * |
| 1 | 1 | < 25 | 9.4 |
| 10 | 1 | < 25 | 8.1 |

결과는 상기와 같다.

pH 조절제로 프탈산칼륨 사용 알칼리 성분에 비이온계 계면활성제와 pH 조절제를 결합시킨 이 계열의 세제로 처리한 실리콘 웨이퍼를 일반적인 집적회로 제조에 적합한, 충분히 낮은 조도를 가졌다.

[실시예 4]

실시예 1 - 3 은 계면활성제로 비 이온계 계면활성제 3,5-디메틸헥신-3-올(상품명 : 서피놀-61)을 함유한 조절된 pH의 알칼리성 혼합물이 실리콘 웨이퍼의 표면에 손상을 입히지 않는다는 것을 보여주었다. 본 실시예는 다른 비이온계 계면활성제를 사용한 것이다.

TMAH와 지정된 계면활성제의 세제조성물을 용액의 pH를 지정된 수준으로 조절하기 위한 아세트산이 부가 없이 그리고 부가하여 제조하고 실리콘 웨이퍼 표면상에서 실시예 1 에 기재한 대로 10분간 90℃에서 시험하였다. 결과는 하기와 같다.

[표 13]

| TMAH 농도 (%) | 계면활성제농도 (%) | R _z (Å ²) | pH |
|-------------|---------------------|----------------------------------|-------|
| 1.0 | 아미놀 - 1248 1.051 | 1,600 | 13.2 |
| 1.0 | 아미놀 - 1248 1.051 | < 25 | 9.4 |
| 1.0 | 아미놀 - 1248 10.11 | 500 | 13.3 |
| 1.0 | 아미놀 - 1248 10.11 | < 25 | 9.4 |
| 1.0 | 아미놀 - 499 10.11 | 250 | 13.3 |
| 1.0 | 아미놀 - 499 10.11 | < 25 | 9.5 |
| 1.0 | 플루오라드 FC-179C (0.1) | 950 | 13 |
| 1.0 | 플루오라드 FC-179C (0.1) | < 25 | 7.9 * |
| 1.0 | 플루오라드 FC-431 (0.1) | 350 | 13.2 |
| 1.0 | 플루오라드 FC-431 (0.1) | < 25 | 9.3 |
| 1.0 | 실렛 L-7604 (0.1) | 1,450 | 13.5 |
| 1.0 | 실렛 L-7604 (0.1) | < 25 | 9.2 |
| 1.0 | 실렛 L-7607 (0.1) | 1,150 | 13.5 |
| 1.0 | 실렛 L-7607 (0.1) | < 25 | 9.3 |
| 0.5 | 1-부록시-2-프로판올(2.0) | 750 | 12.6 |
| 0.5 | 1-부록시-2-프로판올(2.0) | < 25 | 9.2 |

* 이 실시예는 수용액의 pH를 조절하기 위해 염화암모늄과 아세트산 암모늄의 1 : 1 혼합물을 사용했다. pH가 8.0 내지 10.0 범위로 조절되었을때만 웨이퍼의 조도가 일반적인 집적회로 제조에 적합하도록 충분히 낮았다.

TMAH와 지정된 계면활성제의 세제 조성물을 용액의 pH를 지정된 수준으로 조절하기 위한 아세트산의 부가 없이 그리고 부가하여 제조하고 실리콘웨이퍼의 표면상에서 70°C 에서 10분간 시험하였다.

[표 14]

| 표면 활성제 농도 (x) | 계면활성제 농도 (x) | R ₂ (Å ²) | pH |
|---------------|---------------------|----------------------------------|-------|
| 1.0 | 서피늄 - 104E (1.05) | 250 | 13.2 |
| 1.0 | 서피늄 - 104E (1.05) | < 25 | 9.4 |
| 1.0 | 서피늄 - 104E (10.1) | 250 | 13.3 |
| 1.0 | 서피늄 - 104E (10.1) | < 25 | 9.4 |
| 1.0 | 서피늄 - 440 (10.1) | 100 | 13.3 |
| 1.0 | 서피늄 - 440 (10.1) | < 25 | 9.5 |
| 1.0 | 플루오라드 FC-170C (0.1) | 50 | 13 |
| 1.0 | 플루오라드 FC-170C (0.1) | < 25 | 9.9 * |
| 1.0 | 플루오라드 FC-430 (0.1) | 250 | 13.5 |
| 1.0 | 플루오라드 FC-430 (10.1) | < 25 | 9.4 |
| 1.0 | 실렛 L - 7607 (10.1) | 650 | 13.5 |
| 1.0 | 실렛 L - 7607 (0.1) | < 25 | 9.3 |
| 0.5 | 1-부록시-2-프로판올 (2.0) | 50 | 12.6 |
| 0.5 | 1-부록시-2-프로판올 (2.0) | < 25 | 9.2 |

* 이 실시예에는 수용액의 pH를 조절하기 위해 염화암모늄과 아세트산 암모늄의 1 : 1 혼합물을 사용했다. pH가 8.0 내지 10.0 범위로 조절되었을때는 웨이퍼의 조도가 일반적인 집적회로제조에 적합할만큼 충분히 낮았다.

실시예 4 에 사용된 계면활성제의 화학명은 하기와 같다.

[표 15]

| 상 품 명 | 화 학 명 |
|---------------|-------------------------------------|
| 서피늄 - 104E | 2,4,7,9 - 테트라메틸 - 5 - 대신 - 4,7 - 디올 |
| 서피늄 - 440 | 에톡시화된 테트라메틸대신디올 |
| 플루오라드 FC-170C | 불소화된 알킬 폴리옥시에틸렌에탄올 |
| 플루오라드 FC-430 | 불소화된 알킬 에스테르 |
| 플루오라드 FC-431 | 불소화된 알킬 에스테르 |
| 실렛 L - 7607 | 유기 변성된 폴리메틸실록산 |
| 실렛 L - 7607 | 플리알킬렌옥사이드 변성된 폴리디메틸실록산 |

[실시예 5]

이 실시예에서는 TMAH 대신 다른 금속이 없는 수성 알칼리성 기본 성분을 사용하여 세제 조성물을 제조하였다.

하기 데이타는 계면활성제로 서피늄-61(3,5-이메틸헥신-3-올) 을 사용하고 pH를 8.0 내지 10.0으로 조절하기 위해 아세트산을 사용해 실시예 1 과 마찬가지로 90°C 에서 10분간 시험하여 얻은 것이다.

[표 16]

| 기본성분의 농도 | 거면활성제농도 (x) | R ₂ (Å ²) | pH |
|---------------------------|-------------|----------------------------------|------|
| 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 (1.0) | 없 음 | 22,000 | 13.3 |
| 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 (1.0) | 0.1 | 12,500 | 13.2 |
| 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 (1.0) | 0.1 | < 25 | 9.2 |
| 글로린 (1.0) | 없 음 | 6,200 | 12.9 |
| 글로린 (1.0) | 0.1 | 1,100 | 13.1 |
| 글로린 (1.0) | 0.1 | < 25 | 9.2 |

하기 데이터는 다른 알칼리성 기본성분을 포함하는 세제조성물에 대해 70°C에서 10분간 시험하여 얻은 것이다.

[표 17]

| 염 기 농 도 (x) | 거면활성제농도 (x) | R ₂ (Å ²) | pH |
|--------------------------|-------------|----------------------------------|------|
| 테트라에틸암모늄하이드록사이드 (1.0) | 없 음 | 5,000 | 13.1 |
| 테트라에틸암모늄하이드록사이드 (1.0) | 0.1 | 3,300 | 13.2 |
| 테트라에틸암모늄하이드록사이드 (1.0) | 0.1 | < 25 | 9.2 |
| 글로린 (1.0) | 없 음 | 4,300 | 13.9 |
| 글로린 (1.0) | 0.1 | 250 | 13.1 |
| 글로린 (1.0) | 0.1 | < 25 | 9.2 |
| 2-아미노에탄올 (2.0) | 없 음 | 16,000 | 11.9 |
| 2-아미노에탄올 (2.0) | 0.1 | 1,200 | 12.0 |
| 2-아미노에탄올 (2.0) | 0.1 | < 25 | 9.2 |
| 구아니딘카보네이트 (2.0) | 없 음 | 5,400 | 11.5 |
| 구아니딘카보네이트 (2.0) | 0.1 | 500 | 11.5 |
| 구아니딘카보네이트 (2.0) | 0.1 | 50 | 9.2 |

이 데이터는 본 발명의 알칼리성 세제 조성물이 여러가지 알칼리성 기본 성분을 함유할 수 있음을 보여준다.

[실시예 6]

7.6g의 웨이퍼, 79g의 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 7.9g의 EDTA, 150g의 2-부톡시-2-프로판올 및 150g의 아세트산 암모늄을 혼합하여 본 발명의 바람직한 조성물을 함유하는 세척조를 제조하였다. 이 세척조를 사용해 연마되지 않은 웨이퍼 후면을 노출시킨채 실온에서 실리콘 웨이퍼 (전체적인 12,560cm²)를 세척하였다. 실리콘 웨이퍼는 하기 방법으로 가공된 것이다.

- 구리/알루미늄 합금 그리고 티타늄, 다시 질화티타늄으로 금속화 ;
- 화학적 증기 침적을 사용하여 산화 실리콘 유전체로 피복 ;
- 감광성 내식물질을 사용하여 0.5 내지 1.0 마이크론 바이어스의 평판인쇄 ;

d : 반응성 이온 에칭을 사용해 유전층으로 패턴 이전 ;

e : 잔류하는 감광성 내식물질을 제거하기 위한 플라즈마 매칭 ;

생성된 웨이퍼는 감광성 내식물질중의 유기물과 단계(d)에서 부분적으로 노출된 하부 금속층중의 유기물의 혼합물로 오염되어 있다. 상기 세척조의 조성물과, 물, 테트라메틸암모늄, 히드록사이드, 비이온계 계면활성제 (3,5-디메틸헥산-3-올 또는 1-부톡시-2-프로탄올) 및 킬레이트제 (EDTA) 그리고 하기 pH 조절제중의 하나를 포함한 하기의 조절된 pH 의 알칼리성 세척 조성물로 이 잔류재를 실리콘 또는 금속의 손상 없이 제거하였다.

[표 18]

| 세척조성물 | pH |
|--------------------------------|----------|
| 아세트산암모늄 | 9.3-10.0 |
| 아세트산암모늄, 수산화암모늄 | 9-10 |
| 아세트산, 수산화암모늄 | 9.5-10 |
| 아세트산, 1 - 에탄올 - 2 - 프로탄올 | 9.5-10 |
| 아세트산, 과산화수소 | 9.3 |
| 아세트산암모늄, 과산화수소 | 9.5 |
| 아세트산암모늄, 질산 | 9.5 |
| 질산암모늄 | 8.9-10.0 |
| 염화암모늄, 아세트산암모늄, 과산화수소 | 9.6-10.0 |
| 염화암모늄, 아세트산암모늄, 과산화수소, 아세트산암모늄 | 9-10 |
| 염화암모늄, 아세트산암모늄, 질산암모늄 | 9.4-10.0 |
| 염화암모늄, 아세트산암모늄, 과산화수소 | 9-10 |

감광성 내식물질이 잔류물은 성공적으로 제거되었다. 세척조의 실리콘분석에서 실리콘함량은 0.2ppm 이하였고, 이것은 노출된 실리콘 또는 미산화실리콘 회로 물질의 에칭 없이 바람직한 세척이 이루어졌음을 나타낸다.

[실시에 7]

이 실시예는 금속오염된 실리콘 웨이퍼의 알루미늄, 구리 및 아연제거에 대한 세제조성물의 금속제거기능을 살펴보기 위한 것이다. 세제조성물 A는 탈이온수에 EDTA, 아세트산암모늄, 3,5-디메틸헥산-3-올, 테트라메틸 암모늄 히드록사이드를 용해시켜 제조하였다. 세제조성물 B는 EDTA 대신 니트릴로트리아세트산 (NTA)를 사용하여 유사하게 제조하였다. 두 조성물의 pH는 약 10을 나타낸다. 금속-오염된 웨이퍼를 이 용액중에서 70°C 에서 10분간 세척하였다.

웨이퍼를 세제에서 제거하고 탈이온수로 헹구어 건조시켰다. 붉은 염산으로 웨이퍼를 세척하여 웨이퍼에 잔류하는 오염금속의 양을 측정하고, 알루미늄, 구리 및 철에 대해 분석하였다. 결과는 하기와 같다.

[표 19]

| 세척조성물 | 알루미늄 (Mg/웨이퍼) | 구리 (Mg/웨이퍼) | 철 (Mg/웨이퍼) |
|-------|---------------|-------------|------------|
| 없음 | 1 | 1 | 0.9 |
| 조성물 A | 0.1 | < 0.01 | 0.2 |
| 조성물 B | 0.06 | < 0.01 | 0.1 |

[실시에 8]

테트라메틸 암모늄 히드록사이드 (0.5%), EDTA (0.1%), 염화암모늄 (0.3%), 아세트산 암모늄 (0.3%), 과

산화수소 (1.0%) 및 3,5-디메틸헥산-3-올 (0.1%)를 함유하는 본 발명의 다른 실시예의 수성 알칼리성 세제 (조성물 C)를 부피부로 1부의 진한 수산화암모늄, 1부의 30% 과산화수소 및 5부의 탈이온수로 구성된 일반적인 알칼리세제(상술한 상품명 SC-1)와 비교하였다. 두 세척 용액을 질산염 형태로 도입된 각각 5 µg/l 의 알루미늄, 철 및 니켈과 10 µg/l 의 구리로 오염시켰다.

실리콘 웨이퍼를 이들 용액으로 70°C 에서 10분간 세척하고 탈이온수로 헹구어 건조시켰다. 웨이퍼상의 잔류 금속 오염물을 실리콘 웨이퍼의 산화물층의 불소산증기상 침적을 이용해 측정하고 소량의 물로 웨이퍼 표면을 스캐닝하였다. 물을 제거하고 플라즈마 분석으로 분석하여 질량분광분석기로 검출한 결과는 하기와 같다.

[표 20]

| 세척 조성물 | x 10 ¹⁰ 원자 / cm ² | | | |
|---------------|---|------|-----|-----|
| | 알루미늄 | 구리 | 니켈 | 철 |
| 없음 (비처리된 웨이퍼) | 42 | < 6 | 21 | 72 |
| SC - 1 | 2.800 | < 15 | 5 | 743 |
| 조성물 C | 52 | < 6 | < 2 | 35 |

* SC-1 : 수산화암모늄, 과산화수소 및 물(1:1:5 비율의 30% H₂O₂, 28% NH₄OH 및 H₂O)로 이루어진 알칼리 용액

이들 데이터로부터 종래의 일반적인 세제에 대해 본 발명의 조성물 C가 실리콘 웨이퍼 표면에서 금속을 제거하는 세척력이 훨씬 우수함을 알 수 있었다.

[실시예 9]

실리콘 웨이퍼를 실시예 8에 기재된 대로 세척하고 세척 전후의 조도를 원자력현미경을 사용해 관찰하였다.

본 실시예에서 조도는 중심면에 대한 표면의 평균값으로 정의되고 하기식으로 계산되는 평균조도 (R_a)로 기록하였다.

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |z(x, y)| dx dy$$

상기식에서 $z(x, y)$ 는 중심면에 대한 표면이고, L_x 및 L_y는 2차원에서 표면의 크기이다.

산화물로 피복된 연마된 웨이퍼가 비처리된 경우 0.140nm의 R_a를 가졌다. 이 표면을 SC-1에 노출시켰을때 R_a는 0.185nm로 증가했다. 그러나, 조성물 C에 노출시켰을때는 R_a가 0.137nm로 감소했다.

[표 21]

| 시 료 | R _a (nm) |
|---------------|---------------------|
| 없음 (비처리된 웨이퍼) | 0.140 |
| SC - 1 | 0.185 |
| 조성물 C | 0.137 |

[실시예 10]

유기물 오염을 피하기 위해 밀봉된 석영 페트리 접시에 보관된 불꽃가열된 57mm 석영 웨이퍼를 사용하였다. 이 웨이퍼를 실시예 8에 기재된 대로 세척하며 질량 분광 분석기와 연결된 플라즈마 크로마토그래피(PC/MS)를 사용해 유기 오염물을 분석하였다. 이 기술은 어떤 부착 유기물들을 가열하여 증기화시키는 것을 포함한다. 증기화된 분자가 이온화되어 기체를 통과하는것에 의해 퍼텐셜 기술을 통해 규명가능한 분절로 나누어 진다. 고감도의 PC/MS는 10 부의 매트릭스에서 1부의 유기물질로 검출할 수

있다.

비처리된 웨이퍼는 단순히 실온에서 10분간 탈이온수로 헹구었다. PC/MS 스펙트럼에서, 비처리된 웨이퍼는 두 미온질량 피크 (294 및 337 질량단위)를 가졌는데 이것은 실험실에서 일반적으로 가소제로 사용되는 포탈레이트 에스테르에 의한 것이었다.

SC-1을 사용해 실시예 8 에서와 같이 세척된 웨이퍼는, PC/MS 스펙트럼에서, 6개의 새로운 미온 질량 피크 (300, 335, 371, 411, 436, 533 질량단위)를 가졌는데, 이것은 비처리된 대조부에 비해 많은 유기 오염을 나타내는 것이다. TMAH(1%), EDTA(0.1%), 염화암모늄(0.3%), 아세트산암모늄(0.3%), 과산화수소(7%) 및 3,5-디메틸헥신-3-올 (0.2%)를 포함한 조성물을 사용해 실시예 8 에서와 같이 세척된 웨이퍼는 PC/MS 스펙트럼에서 세개의 미온 질량 피크 (300, 337 및 372 질량단위)를 가졌다. 이 스펙트럼은 SC-1에 대해 나타난것보다 적은 유기 오염물을 나타낸다.

따라서, 본 발명의 이 세제조성물은 표준 SC-1 처리보다 적은 웨이퍼상의 잔류 증발 유기물을 남긴다는 것을 알수있다. 이 실시예는 이 조성물의 유기 성분에 의해 무시할 수 있을 만한 양의 잔류물을 남게되고 더 이상의 IC 가공에서 아무런 방해가 되지 않는다는 것을 보여준다.

본 발명의 범위내에서 본 발명의 사상을 벗어나지 않는, 당업자로서 가능한, 변형이 이루어질 수 있다. 그러므로 본 발명의 범위는 특정 실시예의 기술에 한정되는 것은 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

금속이온없는 수성 염기, 비이온계 계면활성제 및 세척용액의 pH를 8 내지 10으로 조절하기에 충분한 양의 pH 조절성분으로 구성되는 마이크로일렉트로닉스 기판을 위한 알칼리성 세척용액.

청구항 2

제1항에 있어서, 세척용액은 수산화암모늄, 알칸올아민, 구아니딘, 4차암모늄이 수산화물 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 금속이온 없는 수성염기 0.1 내지 25중량%, 알칸올, 불소화된 알킬알콕시레이트, 불소화된 알킬에스테르, 불소화된 폴리옥시에틸렌 알칸올, 다가알코올의 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 모노알킬에테르, 폴리옥시에틸렌디올, 실옥산 및 알킬렌 글리콜 모노알킬에테르 그리고 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 비이온계 계면활성제 0.01 내지 5중량%, 및 세척용액의 pH를 8 내지 10으로 조절하기 위한 pH 조절성분 0.1 내지 10중량%로 구성되고, 세척용액의 pH를 조절하기 위한 화학적 성분은 산, 염기 그리고 약한 유기산과 공액 염기의 완충 시스템으로 구성된 그룹으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉스 기판을 위한 알칼리성 세척용액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속이온없는 염기는 알킬그룹이 비치환되거나 히드록시 또는 알콕시로 치환된 알킬인 테트라알킬 암모늄 히드록사이드인것을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 4

제3항에 있어서, 금속이온없는 염기는 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드 및 트리메틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드로 구성된 그룹으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속이온 없는 염기는 알칸올아민 또는 구아니딘 화합물인 것을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 비이온계 계면활성제는 알칸올, 불소화된 폴리옥시에틸렌 알칸올, 실옥산 및 알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르로 구성된 그룹으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 7

제6항에 있어서, 비이온계 계면활성제는 3,5-디메틸헥신-3-올, 불소화된 폴리옥시에틸렌 에탄올 및 부톡시프로판올로 구성된 그룹으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속킬레이트제를 더 포함하여 구성되는 알칼리성 세척 용액.

청구항 9

제8항에 있어서, 금속킬레이트제는 에틸렌디아민 테트라아세트산인것을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화제를 더 포함하여 구성되는 알칼리성 세척 용액.

청구항 11

제10항에 있어서, 산화제는 과산화수소, 질산 그리고 암모늄의 과황산염, 과요오드산염, 과브롬산염, 과염소산염, 요오드산염, 브롬산염 또는 염산염인 것을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 세척용액의 pH를 감소시키는 화학적성분을 아세트산, 프탈산칼륨, 염화암모늄과 아세트산 암모늄의 혼합물 그리고 암모니아와 아세트산의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 알칼리성 세척 용액.

청구항 13

제1항, 제2항 또는 제9항에 있어서, 물, 테트라메틸암모늄히드록사이드, 3,5-디메틸헥산-3-올, 염화암모늄 및 아세트산 암모늄으로 구성되는 알칼리성 세척 용액.

청구항 14

제1항, 제2항 또는 제9항에 있어서, 물, 테트라메틸암모늄히드록사이드, 아세트산, 암모니아 또는 알칸올 아민 및 1-부톡시-2-프로판올로 구성되는 알칼리성 세척 용액.

청구항 15

금속미온없는 수성 염기, 비이온계 계면활성제 및 세척용액의 pH를 8 내지 10으로 조절하기에 충분한 양의 pH 조절성분으로 구성되는 알칼리성 세척용액으로 웨이퍼 기판을 세척하기 위해 5-30분의 시간과 30-90°C의 온도로 웨이퍼 기판을 접촉시키는 것으로 구성되는, 웨이퍼 표면의 평활도를 유지하고 마이크로일렉트로닉스 웨이퍼 기판을 세척하는 방법.

청구항 16

금속미온없는 수성 염기, 비이온계 계면활성제 및 세척용액의 pH를 8 내지 10으로 조절하기에 충분한 양의 pH 조절성분으로 구성되는 알칼리성 세척용액으로 바이어스를 세척하기 위해 5-30분의 시간과 30-90°C의 온도로 상기 기판의 바이어스를 접촉시키는 것으로 구성되는, 마이크로일렉트로닉스 웨이퍼 기판에서 바이어스를 세척하는 방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.